DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv. 012916865 **Image available** WPI Acc No: 2000-088701/200008 Related WPI Acc No: 2000-118079 XRAM Acc No: C00-024879 XRPX Acc No: N00-069746 Electrically-conductive diamond layer forming electrode for electrochemical generation of ozone and ultra-pure water Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU); METAKEM GES SCHICHTCHEM METALLE GMBH (META-N) Inventor: FRYDA M; HAMPEL A; KLAGES C; SCHAEFER L; WURM J Number of Countries: 025 Number of Patents: 003 Patent Family: Kind Date Patent No Applicat No Kind Date Week DE 29916125 19991223 19990916 U1 DE 99U2016125 U 200008 В EP 994074 EP 99118376 Α2 20000419 Α 19990916 200024 DE 19842396 DE 1042396 A1 20000413 Α 19980916 200025 Priority Applications (No Type Date): DE 1042396 A 19980916 Patent Details: Filing Notes Patent No Kind Lan Pg Main IPC 17 C01B-013/11 DE 29916125 U1 EP 994074 A2 G C02F-001/46 Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI DE 19842396 C25B-011/00 Abstract (Basic): DE 29916125 U1 NOVELTY - The electrode includes a large-area layer (3) of doped diamond on a body (1, 2). The diamond layer follows surface structuring of the body. DETAILED DESCRIPTION - Preferred features: The body is a self-passivating metal. Between body and diamond layer, an intervening layer (4) of bonding agent resists oxidation during electrolysis. The core (1) of the body is electrically-conductive and surrounded by a casing (2) of the self-passivating metal. The body comprises expanded metal. It has uniformly-distributed points, edges and/or further locations enhancing anode reaction. The body is alternatively disc-shaped and includes holes of uniform size and/or uniformly-distributed V-shaped incisions. In a development, a cell producing ultrahigh purity water has a pressure-resistant casing containing an electrode as described, an ion exchange membrane and a counter-electrode. USE - For the electrochemical production of ozone and/or ultra high purity water. ADVANTAGE - Conventional lead dioxide electrodes used to produce ozone when making ultra-pure water are a design and mechanical weakness, limiting the cell life. They fall apart in any event, if not continuously positively-polarized. A buffer is needed and further disadvantages accrue. These problems are overcome by the reliable electrode disclosed. Diamond coating solves the problem, yet, amazingly, diamond is normally an insulator. Specific resistivity is low: 0.01-10 Ohmcm. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing is a side view of the electrode. core (1) casing (2) large-area layer of doped diamond (3) intervening layer of bonding agent (4) pp; 17 DwgNo 1/5 Title Terms: ELECTRIC; CONDUCTING; DIAMOND; LAYER; FORMING; ELECTRODE; ELECTROCHEMICAL; GENERATE; OZONE; ULTRA; PURE; WATER Derwent Class: D15; D22; E36; J03; X25 International Patent Class (Main): C01B-013/11; C02F-001/46; C25B-011/00 International Patent Class (Additional): C25B-011/04; C25B-011/10 File Segment: CPI; EPI



® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

® Offenlegungsschrift _® DE 198 42 396 A 1

(§) Int. Cl.⁷: C 25 B 11/00



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

198 42 396.9 (21) Aktenzeichen: 16. 9.1998 ② Anmeldetag:

13. 4.2000 (3) Offenlegungstag:

(1) Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE; METAKEM Gesellschaft für Schichtchemie der Metalle GmbH, 61250 Usingen, DE

(74) Vertreter:

Einsel, M., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 38102 Braunschweig

② Erfinder:

Wurm, Jörg, Dipl.-Phys. Dr.-Ing. Dr., 61250 Usingen, DE; Fryda, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 38110 Braunschweig, DE; Hampel, Alexander, Dipl.-Ing., 38114 Braunschweig, DE; Klages, Claus-Peter, Dipl.-Chem. Dr., 38102 Braunschweig, DE; Schäfer, Lothar, Dr., 38527 Meine, DE

(56) Entgegenhaltungen:

7 14 997 B1 EP 7 30 043 A1 EΡ 09-0 13 188 A JP

Electrochim. Acta (1998)44 (2-3)521-524; J. Electrochem. Soc. Vol. 145, No. 6, June 1998, 1870-1876;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (A) Elektrode für elektrochemische Prozesse
- Eine Elektrode für flüssige Elektrolyte besitzt auf einem Grundkörper eine großflächige Schicht aus dotiertem Diamant. Der Grundkörper weist insbesondere unterhalb der Schicht aus Diamant ein selbstpassivierendes Metall auf.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Elektroden für flüssige Elektrolyte und ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für solche Elektrolyte.

Geeignete Elektroden werden für sehr unterschiedliche elektrochemische Verfahren benötigt. Abhängig von verschiedenen Randbedingungen sind die Elektroden teilweise hohen Ansprüchen ausgesetzt. So gibt es Elektrolyte, die besonders aggressiv sind oder die komplexierende Zusätze enthalten, sowie elektrochemische Verfahren, die nur bei bestimmten Überspannungen für Sauerstoff und Chlor ablaufen, bestimmte Temperaturen erfordern, hohe Stromdichten aus wirtschaftlichen Gründen und andere Anforderungen. Es werden auch elektrochemische Verfahren vorgeschlagen, die nicht in die Praxis umgesetzt werden können, da geeignete Elektroden fehlen.

Bekannt sind Elektroden aus den selbstpassivierenden Metallen Titan, Niob, Tantal und Wolfram, die zum Einsatz als Anode mit einer Aktivschicht ganz oder teilweise überzogen sind. Ohne die Aktivschicht sperrt die Elektrode bis auf einen Reststrom und bis zur Durchbruchsspannung den Stromdurchgang. Die Aktivschicht besteht aus einer unter Elektrolysebedingungen beständigen und sich nur sehr langsam verbrauchenden Schicht, entweder auch einer metallischen Schicht, vorwiegend aus Platin und Platinmetallen oder einer oxidischen Schicht, die meist ebenfalls Platinmetalloxide enthält. Aus Leitfähigkeitsgründen wird der Kern der Elektroden häufig mit einer Seele aus Kupfer oder Aluminium ausgerüstet. Die tatsächlich mit dem Elektrolyten in 30 Kontakt tretende äußere Hülle besteht dann aus einem sich selbst passivierenden Metall, vorwiegend aus Titan. Problematisch ist, daß diese Metalle z.B. in fluoridischen aber auch unter bestimmten Bedingungen in sauren oder alkalischen Medien angegriffen werden. Ebenso bekannt sind 35 Kohlenstoff bzw. Graphitelektroden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Elektroden für flüssige Elektrolyte vorzuschlagen, die widerstandsfähiger sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 40 die Elektroden mit einer großflächigen Schicht aus dotiertem Diamant auf einem Grundkörper ausgerüstet werden.

Überraschenderweise lösen Diamantschichten eine Reihe von Problemen, die mit den bisher zur Verfügung stehenden Elektroden nicht oder nur unbefriedigend gelöst werden 45 konnten. Diamant ist ein Isolator und kann erst seit wenigen Jahren in Schichtform hergestellt werden. Seine industrielle Anwendung in Zusammenhang mit Elektroden ist noch nie in Betracht gezogen worden.

In aller jüngster Zeit ist von T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Electrochemical Behavior of Higly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution" in: J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 6, June 1998 in einem Spezialfall im Labormaßstab untersucht worden, wie eine Mikroelektrode mit hochleitfähigem bordotiertem Diamant sich auf eine bestimmte chemische Reduktion auswirkt. Es werden aber lediglich die chemischen Effekte diskutiert, eine brauchbare und auf Dauer standfähige Anode oder Elektrode wird nicht vorgeschlagen oder auch nur in Betracht gezogen.

Eine Problemstellung dabei ist unter anderem auch, daß eine Anbindung einer Diamantschicht an Metalle, insbesondere an für Elektroden brauchbare, selbstpassivierende Metalle bisher für nicht möglich gehalten wurde.

Wie sich jedoch herausstellte, ist es entgegen den Erwartungen mit dem Gasphasenabscheideverfahren (CVD) möglich, komplexgeformte, dreidimensionale und genügend große Gegenstände, die als Elektrode eingesetzt werden

können, mit einer durchgehenden Diamantschicht zu überziehen. Diese Diamantschicht ist polykristallin. Die homogene Beschichtung von Flächen bis zu einigen 1000 cm² Größe ist möglich, dies sind technisch relevante, einsetzbare Größenordnungen.

Dotierte, insbesondere hochdotierte Diamantschichten besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und bilden je nach Dotierungsgrad bei anodischer Polarisation große Überspannungen bei Reaktionen, in denen ein Phasenübergang von flüssiger Phase zur gasförmiger Phase stattfindet. Darüber hinaus besitzen diese Diamantschichten – auch in ihrer dotierten oder hochdotierten Form – eine große Stabilität gegenüber chemischen Angriffen, wodurch das Material für elektrochemische Prozesse in flüssigen Elektrolyten entgegen den früheren Vorurteilen sehr gut geeignet ist. Dies gilt sowohl für wässrige als auch für wasserfreie Elektrolyte.

Mit dem Gasphasenabscheideverfahren (CVD) insbesondere bei der Niederdrucksynthese ist die Herstellung von Elektroden mit interessanten Eigenschaften wie beispielsweise einer chemischen Inertheit bis 600°C und extrem hohen mechanischen Verschleißbeständigkeiten erzielbar.

Diamantschichten haben allerdings üblicherweise das Problem, daß es bei ihrer Abscheidung schwierig ist, eine guthaftende und porenfreie und elektrisch gut leitende Diamantschicht zu schaffen.

Die Haftung kann jedoch erfindungsgemäß insbesondere durch die prozeßgesteuerte Bildung einer Metallkarbidschicht am Interface, also zwischen dem Grundkörper und der Schicht aus Diamant, deutlich verbessert werden, so daß sich eine gute mechanische Stabilität ergibt.

Hier ist es von besonderem Vorteil, wenn als Grundkörper für die Beschichtung mit der Diamantschicht ein sich selbst passivierendes Metall eingesetzt wird. Theoretisch könnte, eine dichte Diamantschicht vorausgesetzt als Grundwerkstoff jedes leitende Material verwendet werden. Da Beschichtungen jedoch Poren, Risse und dgl. aufweisen können, werden für unlösliche, beschichtete Elektroden stets sich selbst passivierende Metalle einsetzt. Dabei ist es besonders bevorzugt wenn dieses selbstpassivierende Metall Titan, Niob oder Tantal oder eine Legierung mit mindestens einem dieser Metalle ist.

Möglich ist auch der Einsatz von Zirkon oder Wolfram und Legierungen aus diesen Materialien oder auch anderen selbstpassivierenden Metallen; aus Kostengründen ist jedoch Titan die erste Wahl.

Bevorzugt wird auch bei diesen Elektroden der Kern von einer Kupfer- oder Aluminiumseele gebildet, die sich durch besonders hohe Leitfähigkeit und relativ geringe Kosten auszeichnet. Dieser Kern ist mit einer dichten Hülle aus dem selbst passivierenden Metall, vorzugsweise also Titan überzogen. Auf dieser Hülle befindet sich dann erfindungsgemäß die elektrisch leitfähige dotierte Diamantschicht. Es entsteht insgesamt eine Art Verbundmaterialelektrode.

Diese ist elektrisch aktiv, chemisch inert, vergleichsweise günstig herzustellen und vielseitig anwendbar.

Bevorzugt besitzt die erfindungsgemäße Elektrode eine sogenannte Streckmetallform. Dadurch kommen vorteilhafte Eigenschaften zur Geltung, wie guter Elektrolytaustausch, kostensparende Verwendung teurer Grundmetalle, sowie eine weitgehend homogene Stromabgabe durch homogen verteilte bevorzugte Stellen für die Anodenreaktion wie Spitzen und Kanten. Darüber hinaus ist eine solche Form besonders zuverlässig beschichtbar.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Elektroden zeichnet sich dadurch aus, daß eine Beschichtung mit dem sogenannten chemischen Gasphasenabscheideverfahren (Chemical Vapor Deposition, CVD) vorgenommen wird.

4

Um die Dotierung zu erreichen, wird der Gasphase bevorzugt Trimethylborat zugesetzt und zwar bevorzugt so, daß das Verhältnis von Trimethylborat zu Methan 1:1 nicht überschreitet.

Je nach Verwendung (große oder kleine Überspannung in den elektrochemischen Prozessen, die mit der Elektrode vorgenommen werden sollen) wird der Borgehalt über den Boratanteil in der Gasphase eingestellt.

Das Verfahren läuft beispielsweise wie folgt ab: Die metallischen Grundkörper bestehend aus dem Kern mit der Kupfer- oder Aluminiumseele und der Hülle aus dem passivierenden Metall werden durch ein Sand- oder Kugelstrahlen oberflächlich aufgerauht. Diese Aufrauhung dient der Erzielung einer guten Haftung der aufzubringenden Diamantschicht. Es erfolgt eine Vorbekeimung der Elektroden 15 bzw. Anoden in einer Suspension von Nanodiamant- und 0,25 µm-Diamantpulver in Ethanol. Anschließend erfolgt eine Reinigung in Ethanol.

Die Grundkörpermetalle werden dann oberflächlich karburiert, indem sie in diskreten Schritten auf die Prozeßtem- 20 peratur unter Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff aufgeheizt werden.

Für den Beschichtungsprozeß mit dem Gasphasenabscheideverfahren (chemical vapor deposition, CVD) werden die Heiz- oder Glühdrähte, üblicherweise als Filamente bezeichnet, auf eine Temperatur von 2000°C bis 2400°C aufgeheizt. Dadurch wird eine hohe Aktivierung der Gasphase für den Beschichtungsprozeß erzielt. Substratseitig wird jedoch dafür gesorgt daß je nach Material Temperaturen von 600°C bis 950°C nicht überschritten werden. Dies kann 30 durch Anpassung der Filamentdurchmesser, der Filamentabstände und des Filament-Substrat-Abstandes geschehen.

Die Gasphase besteht bevorzugt aus 95% bis 99,9%, insbesondere aus 99% Wasserstoff (H₂) und 0,1% bis 5%, insbesondere aus 0,5% bis 1% Methan (CH₄) sowie aus Trimethylborat mit einem Anteil von etwa 1 ppm bis 1%. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf Volumenanteile. Es wird dabei, wie erwähnt, soviel Trimethylborat zugesetzt, daß das Verhältnis zu dem enthaltenen Methan 1:1 nicht überschreitet. Aus dem Methan sowie den Methylgruppen des Trimethylborats werden die Kohlenstoffatome für den Aufbau der Diamantschicht bezogen. Für den Aufbau der Diamantschicht gibt es einen optimalen Anteil des Methans in der Gasphase; ist der Anteil zu hoch, leidet die Qualität, ist der Anteil eher gering, wird die Wachstumsrate unwirtschaftlich. Anteile um 0,5% bis 1% (bezogen auf das Volumen) von Methan in der Gasphase haben sich als günstig herausgestellt.

Der Zusatz von Trimethylborat führt nicht nur zur Dotierung mit Bor, sondern auch zu einer weiteren Kohlenstoff- 50 quelle, was zu berücksichtigen ist.

Der Prozeßdruck wird auf 5 bis 50 hPa eingestellt, kann in bestimmten Fällen aber auch bis zu 300 hPa betragen.

Die erzielte Dicke der Beschichtung mit dem auf diese Weise dotierten Diamant liegt zwischen 2 und 50 µm. Die 55 Dotierung mit Bor in der Diamantschicht liegt zwischen 10 ppm und 10 000 ppm, kann also bis zu 1% betragen, wird aber im Regelfall deutlich darunter liegen.

Die Karburierung kann auch in einer Alternative integriert in das Gasphasenabscheideverfahren erfolgen: Bei der Beschichtung des Grundkörpermetalls ohne vorherige separate Karburierung entsteht aufgrund der Anwesenheit von Methan und gegebenenfalls Trimethylborat in der Gasphase aufgrund chemischer Reaktionen ebenfalls Metallkarbid, bis durch die gleichzeitige Abscheidung von Diamant und damit Isolierung der vorhandenen Metalloberfläche gegenüber dem Methan und dem Trimethylborat diese chemische Reaktion beendet wird.

Eine gezieltere Steuerung des Prozesses ist bei separater Karburierung möglich, durch gezielte Prozesssteuerung können auch Mischformen beider Alternativen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Elektroden können mit ungewöhnlichen großen Überspannungen ausgerüstet werden. Versuche haben bereits ergeben, daß die Diamantschichten eine höhere Überspannung als herkömmliche Platinschichten aufweisen. Diese großen Überspannungen können beispielsweise für die Zerstörung von organischen Verbindungen in den Elektrolyten eingesetzt werden. Die Zerstörung von organischen Verbindungen ist insbesondere bei der Abwasseraufbereitung in der Chemie von erheblichem Interesse.

Weitere Einsatzgebiete aufgrund der hohen möglichen Überspannungen sind z. B. die Herstellung von Ozon, die Erzeugung von Radikalen, die indirekte organische Synthese und die Hochoxidation von Cr(III) zu Cr(VI) in Chrom-(VI)-Bädern, chromhaltigen Beizbädern und Chromatierungsbädern.

Weitere Einsatzmöglichkeiten sind Elektrolyte, die komplexbildende Bestandteile enthalten. Gerade derartige Elektrolyte lösen herkömmliche Elektrodenmaterialien durch Komplexierung auf und führen zu einer sehr geringen Standzeit.

Ebenfalls ein Einsatzgebiet ist die elektrochemische Aufbereitung und Behandlung von Trinkwasser. Dabei werden organische Keime durch Chlor und Sauerstoff zerstört. Der im Trinkwasser gelöste Kalk fällt auf der Kathode aus. Um ihn abzusprengen, wird die Elektrolysezelle umgepolt. Die frühere Anode ist dann immer wieder für eine gewisse Zeit kathodisch polarisiert. Herkömmliche Elektroden werden bei diesem Vorgang schneller verbraucht als bei alleiniger anodischer Belastung.

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Brennstoffzellen und Batterien.

Nochmals hervorgehoben sei der mögliche Einsatz bei fluoridhaltigen Elektrolyten, für die es bisher noch gar keine langlebigen Elektroden bzw. Anoden für Fluoridgehalte von mehr als 5 g Fluorid pro Liter gibt. Alle gebräuchlichen Unterlagemetalle werden mehr oder weniger angegriffen. Sintermetallurgisch hergestellte spezielle Titanoxide, die nach Literaturangaben bei gewissen Fluoridkonzentrationen fluoridbeständig sein sollen, sind als technisch verfügbares Anodenmaterial nicht auf dem Markt. In fluoridischen Chrombädern werden zur Zeit Bleianoden eingesetzt die sich bekanntermaßen langsam abbauen und aus denen deshalb nur mit Einschränkung Formanoden hergestellt werden.

Anoden für die Aufarbeitung fluoridischer Beizen mit langer Lebensdauer werden noch immer gesucht. Die erfindungsgemäßen Elektroden mit ihren dichten Diamantschichten auf Metallen, die sonst immerhin eine Fluoridbeständigkeit bei kleinen Konzentrationen besitzen (Niob, Tantal, Wolfram, aber auch Kohlenstoff) bilden dafür eine aussichtsreiche neue Lösung.

Die Abtragsraten von Anoden mit Platin- oder mit Mischoxidbeschichtung nehmen mit der Stromdichte merklich zu. Anoden mit Diamantbeschichtung haben in Versuchen bei hohen Stromdichten Standzeiten erreicht, bei denen andere Anoden bereits zerstört waren.

Aufgrund dieser Beobachtung kann erwartet werden, daß diamantbeschichtete Titananoden nicht nur in Fällen, in denen herkömmlichen Titananoden – aus welchen Gründen auch immer – eine schlechte Standzeit haben, eine technisch vorteilhafte Lösung darstellen, sondern auch in Fällen, in denen herkömmliche Anoden nach heutigen Maßstäben eine befriedigende Standzeit besitzen, wegen einer längeren

30

35

6

Standzeit den Anwendern Kostenvorteile bringen.

Im folgenden wird anhand der Zeichnung ein Ausführungsbeispiel für eine erfindungsgemäße Elektrode erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch eine Elektrode.

In der Zeichnung sind die Größenverhältnisse nicht maßstabsgetreu, sie ist rein schematisch. Es ist auch zu berücksichtigen, daß der Gesamtaufbau derartiger Elektroden häufig in Streckmetallform oder auch anderen Ausbildungen erfolgen kann, hier ist der Einfachheit halber ein zylindrischer 10 Aufbau gewählt worden.

Elektroden werden im Regelfall als Anoden eingesetzt, häufig spricht man daher auch generell von "Anoden".

Zu erkennen ist der innere Kern 1 der Elektrode, der beispielsweise aus Kupfer oder Aluminium bestehen kann.

Er ist von einer Hülle 2 aus einem selbst passivierenden Metall, beispielsweise aus Titan, umgeben.

Der Kern 1 und die Hülle 2 bilden zusammen den Grundkörper 1, 2. Um den Grundkörper 1, 2 (also aufgelegt auf die Hülle 2) ist die Schicht 3 aus elektrisch leitfähigem, dotier- 20 tem Diamant dargestellt.

Am Interface zwischen dem Grundkörper 1, 2 also außen auf der Hülle 2 unterhalb der Schicht 3 aus Diamant befindet sich eine karburierte Metallschicht 4. Besteht wie in diesem Beispiel die Hülle 2 aus Titan, würde es sich also um Titank- 25 arbid (TiC) handeln.

Bezugszeichenliste

1 Kern 1 + 2 Grundkörper 2 Hülle

3 Schicht 4 karburierte Metallschicht

Patentansprüche

- 1. Elektrode für flüssige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine großflächige Schicht (3) aus dotiertem Diamant auf einem Grundkörper (1, 2) 40 aufweist.
- 2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper (1, 2) unterhalb der Schicht (3) aus Diamant ein selbstpassivierendes Metall auf-
- 3. Elektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstpassivierende Metall Titan, Niob, Tantal, Zirkon, Wolfram oder eine Legierung mit mindestens einem dieser Metalle ist.
- 4. Elektrode nach einem der vorstehenden Ansprüche, 50 dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Grundkörper (1, 2) und der Schicht (3) aus Diamant eine haftvermittelnde und während der Elektrolyse oxidationsstabile Zwischenschicht (4) vorgesehen ist.
- 5. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeich- 55 net, daß eine Metallkarbidschicht als Zwischenschicht (4) bzw. Interface vorgesehen ist.
- 6. Elektrode nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper (1, 2) einen Kern (1) aus einem leitfähigen Material besitzt 60 der von einer Hülle (2) aus dem selbstpassivierenden Metall umgeben ist.
- 7. Elektrode nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (3) aus Diamant mit Bor dotiert ist.
- 8. Elektrode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung der Schicht (13) aus Diamant mit Bor in dem Bereich zwischen 10 ppm und

10 000 ppm liegt.

- 9. Elektrode nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung der Schicht (13) aus Diamant mit Bor so hoch gewählt wird, daß eine hohe Überspannung für Sauerstoffentwicklung erreicht wird.
- 10. Elektrode nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper (1, 2) als Streckmetall ausgebildet ist.
- 11. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für flüssige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundkörper (1, 2) mit einer Diamantschicht (3) mittels des chemischen Gasphasenabscheideverfahrens (CVD) beschichtet wird, wobei der Gasphase ein Dotierungsmittel beigefügt ist.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasphase Trimethylborat zugesetzt
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Trimethylborat zu Methan in der Gasphase 1:1 nicht überschreitet.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasphase des Gasphasenabscheideverfahrens 95 bis 99,9 Vol-% Wasserstoff, 0,1 bis 5 Vol-% Methan und 1 ppm bis 1 Vol-% Trimethylborat aufweist.
- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasphase des Gasphasenabscheideverfahrens 99 Vol-% Wasserstoff, 0,5 bis 1 Vol-% Methan und 1 ppm bis 1 Vol-% Trimethylborat aufweist. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß beim Gasphasenabscheideverfahren die Temperatur der Heiz- oder Glühdrahte (Filamente) 2000°C bis 2400°C beträgt.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß beim Gasphasenabscheideverfahren der Druck zwischen 5 und 300 hPa, insbesondere zwischen 10 und 50 hPa liegt.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Beschichtung mittels des chemischen Gasphasenabscheideverfahrens eine oberflächliche Karburierung des Grundkörpers (1,
- 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburierung in einem separaten Schritt als chemische Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit dem Metall des Grundkörpers (1, 2) durchgeführt wird.
- 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburierung als integrierter Schritt beim Gasphasenabscheideverfahren durch chemische Reaktion der in der Gasphase vorhandenen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans und des Trimethylborats, mit der metallischen und noch nicht diamantbeschichteten Oberfläche des Grundkörpers (1, 2) durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag:

DE 198 42 396 A1 C 25 B 11/00 13. April 2000

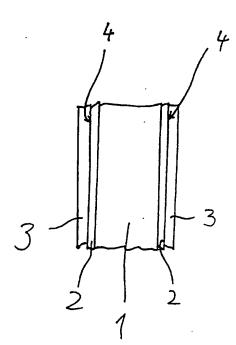


FIG. 1